Über das Verhalten der Dekahydro-Chinoline bei der Dehydrogenisationskatalyse

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Wilhelm Bunge

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 29. XI. 1934

Tag der Promotion: 8. II. 1935

1935

Druck: Triltsch & Huther, Berlin

132

Referenten: Prof. Dr. C. Mannich

Hofrat Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550815_0020

Theoretischer Teil

Die katalytische Anlagerung von Wasserstoff spielt im Laboratorium und in der Technik eine große Rolle. Seit geraumer Zeit bedient man sich dieser Methode auch zur Konstitutionsforschung. Da es sich bei den chemischen Reaktionen um umkehrbare Vorgänge handelt, muß man auch mit der Möglichkeit einer katalytischen Wasserstoff-Abspaltung rechnen. Heute bedient man sich in steigendem Maße der Methode der katalytischen Dehydrierung bei der Strukturermittlung unerforschter Naturstoffe. Die Anwendungsmöglichkeit in dieser Richtung ist zur Zeit noch begrenzt. Denn es gilt zunächst, an einfachen Verbindungen bekannter Konstitution die Grundregeln darzulegen. Erst nach Durchführung umfangreicher Modellversuche sind sichere Rückschlüsse bei unerforschten Verbindungen zu verantworten.

Die bislang bei der katalytischen Dehydrierung gesammelten Erfahrungen beziehen sich in erster Linie auf cyclische Verbindungen.

Wenn im Folgenden zunächst ein kurzer Überblick über die bisher bekannten Tatsachen gegeben wird, so soll er sich bewußt auf die Edelmetallkatalysatoren beschränken, welche bei der Anlagerung und Abspaltung von Wasserstoff wechselseitig Anwendung finden. Die insbesondere von Diels ausgearbeitete Dehydrierungsmethode mittels Selen soll hier also keine Erwähnung finden.

Das Verhalten der isocyclischen Verbindungen wurde in erster Linie von Zelinsky und seinen Schülern studiert.

Hexahydroaromatische Verbindungen lassen sich glatt zu den entsprechenden Benzolderivaten dehydrieren. Voraussetzung ist natürlich, daß es sich nicht um gem-disubstituierte Abkömmlinge des Cyclohexans[1]) handelt. An jedem Ring-Kohlenstoffatom muß sich wenigstens ein Wasserstoffatom direkt gebunden befinden. Cyclopentan und seine Derivate lassen sich unter keinen Umständen dehydrieren[2]). Das Cycloheptan[3]) verhält sich eben-

[1]) Vgl. N. D. Zelinsky u. N. Delzowa, B. **56**, 1716 [1923]. Danach läßt sich z. B. das 1,1 Dimethylcyclohexan nicht dehydrieren; eine Abspaltung von Methan findet nicht statt. Vgl. auch H. Honigmann, über die Dehydrierung des Neo-Ergosterins mit Platin A **512**, 292 [1934].

[2]) N. D. Zelinsky, S. E. Michlina u. M. S. Erentowa **B** 66 1422 [1933].

[3]) N. D. Zelinsky, I. Titz u. L. Fatejew B. **59**, 2580 [1926]. „Vier-, fünf- und siebengliedrige Ringe lassen sich überhaupt nicht dehydrieren usw." Ein Hinweis auf eine Experimentaluntersuchung betr. den Siebnerring fehlt.

falls resistent. Entsprechende Versuche beim Cyclooctan[4]) führten nicht zu dem Benzol-Analogon Cyclooctatetraen; augenscheinlich entsteht (neben anderen Produkten) unter Abspaltung von nur einem Mol H_2 das Bicyclo-[0,3,3]-octan. Noch höhergliedrige Ringsysteme sind anscheinend bislang nicht untersucht worden. Von den kondensierten carbocyclischen Ringsystemen ist von Zelinsky bereits das Dekalin einer Prüfung unterzogen. Dieser Forscher hat zu seinen Versuchen ein Gemisch von cis- und trans-Dekalin[5]) außerdem aber auch die reine trans Modifikation[6]) verwendet. An Dehydrierungsprodukten konnte nur Naphtalin isoliert werden. Zelinsky war der Ansicht[7]), daß beim Dekalin beide Ringe gleichwertig sind und aus diesem Grunde die Dehydrierung ohne Zwischenstufen direkt zum Naphtalin führt. Wie in der vorliegenden Arbeit noch gezeigt wird, bestehen zwischen cis- und trans-Form deutliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit.

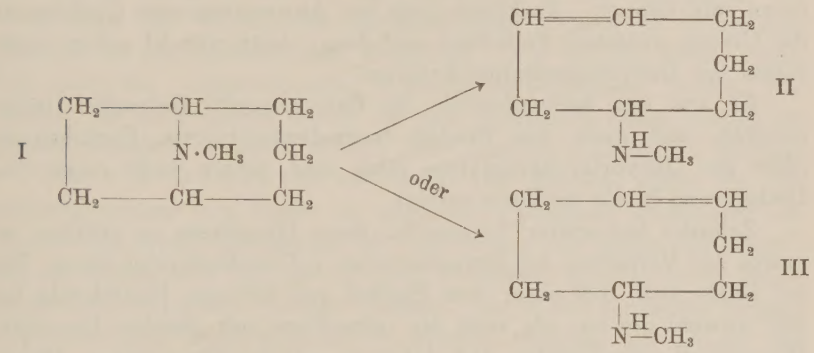
Systematische Untersuchungen über das Verhalten der stickstoffhaltigen Ringsysteme bei der Dehydrogenisationskatalyse sind in erster Linie von N. D. Zelinsky, Wibaut und Ehrenstein durchgeführt worden. Piperidin und seine Derivate lassen sich zu Pyridinabkömmlingen dehydrieren, gemdisubstituierte, sowie N-alkylierte Piperidine[8]) sind wohl ausgenommen. Die gesammelten Erfahrungen reichten schließlich aus, um bei dem Alkaloid Anabasin durch Dehydrierung eindeutig einen Piperidinring nachzuweisen[9]). Das stickstoffhaltige Analogon des Cyclopentans, das Pyrrolidin, läßt sich ebenfalls dehydrieren[10]). So läßt sich z. B. das Tabakalkaloid Nor-nicotin in das 2-[-Pyridyl]-pyrrol überführen[11]). Auch am Stickstoff substituierte Pyrrolidine können dehydriert werden. [Z. B. N-Methyl-Pyrrolidin[12]) und Nicotin[13])]. Der stickstoffhaltige Fünferring verhält sich demnach anders als die entsprechende isocyclische Verbindung. Der Siebnerring

---

[4]) N. D. Zelinsky u. M. G. Freimann B. **63**, 1488 [1930].
[5]) N. D. Zelinsky, B. **56**, 1723 [1923].
[6]) N. D. Zelinsky u. M. B. Turowa-Pollak, B. **58**, 1928 [1925].
[7]) Vgl. jedoch die gegenteilige Ansicht von A. A. Balandin, Ztschr. Phys. Chem. (B) **2**, 307 [1929]. Er folgert aus Modellbetrachtungen, daß die Dehydrierung nicht gleichzeitig in beiden Ringen geschehen kann. Das erste Produkt muß Tetrahydro-Naphtalin sein. S. auch später.
[8]) Versuche in dieser Richtung sind anscheinend noch nicht ausgeführt.
[9]) M. Ehrenstein, Arch. Pharmaz., **269**, 635, 655 [1931].
[10]) Vgl. z. B. I. P. Wibaut, C. C. Molster, H. Kauffmann u. A. M. Lenssen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **49**, 1127, [1930]; N. D. Zelinsky u. I. K. Jurjew, B. **64**, 101, [1931].
[11]) M. Ehrenstein, Arch. Pharmaz. **269**, 632, 650, [1931].
[12]) N. D. Zelinsky u. I. K. Jurjew, B **62**, 2589, [1929].
[13]) I. P. Wibaut u. I. Overhoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **47**, 935 [1928].

weicht in seinem Verhalten ebenfalls von der entsprechenden isocyclischen Verbindung ab. So geht das Hexamethylenimin[14]) unter Ringverengerung und Wasserstoffabspaltung teilweise in α — Picolin teilweise auch in Pyrrolderivate über; ein beträchtlicher Teil desselben bleibt jedoch unverändert.

Von bicyclischen stickstoffhaltigen Verbindungen untersuchte kürzlich Maxim. Ehrenstein in Gemeinschaft mit Ilse Marggraff[14]) das Tropan. Unter dem Einfluß von Dehydrogenisationskatalysatoren erfolgt keinerlei Entbindung von Wasserstoff; es tritt vielmehr eine intramolekulare Umlagerung ein, welche zu einer sekundären Base führt. Ob dem entstandenen Produkt die Formel II oder III zukommt, ist noch zu klären.



Meine Aufgabe bestand darin, das Verhalten der Dekahydro-Chinoline und seiner N-Methylverbindungen zu prüfen. Durch die Arbeiten von Hückel ist dargetan, daß die analogen Verbindungen Dekalin[15]) und Dekahydrochinolin sowohl in der cis- als auch in der trans-Form existieren können. Zunächst war zu untersuchen, ob sich die cis- und trans-Form gegenüber den verschiedenartigen Katalysatoren verschieden verhalten.

A. A. Balandin, ein Schüler von Zelinsky, befaßte sich in einer zwar geistreichen, aber sehr spekulativen Arbeit[17]) mit der Dehydrierungskatalyse. Er entwickelte eine Theorie, welche sich in vielen Punkten mit den praktischen Erfahrungen im Einklang befindet.

Nach Balandin bestehen Abhängigkeiten zwischen der Anordnung der Katalysatoratome einerseits und derjenigen der abzuspaltenden Wasserstoffatome des Substrats andererseits. Von vornherein

[14]) M. Ehrenstein u. I. Marggraff B. **67**, 486, [1934].
[15]) W. Hückel, A. **441**, 1 [1925].
[16]) W. Hückel u. F. Stepf, A. **453**, 163 [1927].
[17]) A. A. Balandin, Ztschr. Physikal. Chem. (B) **2**, 289 [1929].

auszuschalten sind Katalysatoren, deren Atome nicht in flächenmäßig angeordneten regulären Dreiecken verteilt sind, d. h. fast alle Metalloide und einige Metalle. Somit verbleiben als Katalysatoren überwiegend Metalle[18]). Der Dehydrierung geht eine bestimmte Lagerung zwischen Katalysator- und Substrat-Atomen voraus. Da eine solche nach dem vorliegenden Modell bei fünf- und siebengliedrigen Ringen nicht möglich ist, sind diese auch nicht zur Dehydrierungskatalyse geeignet. (Bei stickstoff-haltigen Ringsystemen hat jedoch die praktische Erfahrung später zu anderen Ergebnissen geführt.) Außerdem besteht nach Balandin eine obere Grenze der Entfernung zwischen den Wasserstoffatomen des Substrats und dem dieselben anziehenden Katalysatoratom[19]). Hieraus folgt, daß Metalle mit Atomen von besonders großem Radius keine Dehydrierungskatalysatoren sein können. Praktisch liegt bei Anwendung von Cyclohexan die Grenze zwischen Palladium und Zinn. Letzteres ist schon ungeeignet zur Dehydrogenisationskatalyse.

Es soll hier hauptsächlich die Behauptung[20]) Balandins interessieren, daß nach dem Modell **trans**-disubstituierte Cyclohexane nicht zur Dehydrierungskatalyse fähig sind, sofern nicht zwar eine Umlagerung in die cis-Form erfolgt.

Zelinsky hat später[21]) versucht, diese Hypothese zu stützen; er prüfte das Verhalten der stereoisomeren o-Dimethylcyclohexane. Dabei zeigte sich, daß unter dem Einfluß von 25%iger Platinkohle bei 300° sowohl die cis- als auch die trans-Form mit gleicher Intensität Wasserstoff entwickelten und dabei in o-Xylol übergingen. Dieses Versuchsergebnis spricht weder für noch gegen die Hypothese von Balandin, denn die intermediäre Umwandlung in die cis-Form ist nicht unter Beweis gestellt.

Es war zu hoffen, daß vielleicht bei den Dekahydro-Chinolinen wegen der besonderen Art der cis-trans Isomerie (jeweils der eine **Ring** ist in cis- oder in trans-Stellung mit dem anderen verknüpft) klarere Ergebnisse erzielt werden. Ferner war zu prüfen, ob die Dehydrierung über Zwischenstufen verläuft; wegen der Verschiedenartigkeit der beiden Ringe war dieses von vornherein zu erwarten.

I. v. Braun[22]) hat in interessanten Untersuchungen dargelegt, daß man bei der katalytischen Hydrierung von Chinolinderivaten — je nach Art der Substitution — zunächst zu benz- oder py-Tetrahydro-Verbindungen gelangt. Beim nichtsubstituierten wird

[18]) A. A. Balandin, Ztschr. physikal. Chem., (B) **2**, 300, [1929].
[19]) ebenda S. 301—302.
[20]) ebenda S. 307, 315
[21]) N. D. Zelinsky, E. I. Margolis, B. **65**, 1616, [1932].
[22]) Z. B. I. v. Braun u. G. Lemke, A. **478**, 176, [1930].

stets die py-Tetrahydro-Verbindung erhalten, zur benz-Tetrahydro-Stufe ist also auf diese Weise nicht zu gelangen. Die Untersuchungsbefunde von I. v. Braun sollen später noch genauer erörtert werden.

Eine weitere Aufgabe war die Untersuchung der N-Methylverbindungen des cis- und des trans-Dekahydro-Chinolins. Es war von vornherein anzunehmen, daß der Piperidinring infolge der Methylierung am Stickstoff seine Dehydrierbarkeit verloren hat. Als Dehydrierungsprodukt beider stereoisomeren Formen war demnach — unter der Voraussetzung, daß sie sich beide dehydrieren lassen — das N-Methyl-py-Tetrahydro-Chinolin zu erwarten.

Zunächst wurde das Verhalten der stereoisomeren Dekahydro-Chinoline gegenüber Platinasbest (33%) und Palladiumasbest (40%) untersucht. Beim Überleiten der Dämpfe über den Katalysator bei etwas über 300° zeigten die stereoisomeren Formen in bestimmter Hinsicht ein unterschiedliches Verhalten. Wir werden später sehen, daß sich die entsprechenden N-Methylverbindungen analog verhalten. Im allgemeinen wurde bei den Versuchen dieser Arbeit die gleiche Substanz zweimal jeweils über frischen Katalysator geleitet.

Das cis-Dekahydro-Chinolin spaltete unter der Einwirkung sowohl von Platin als auch von Palladium Wasserstoff ab. Die Dehydrierung war jedoch bei Anwendung von Platin lebhafter[23]). Bei der Destillation des dehydrierten Produktes konnten keine scharf siedenden Fraktionen erhalten werden. Die in den einzelnen Temperaturintervallen aufgefangenen Fraktionen konnten auf Grund der verschiedenen Basizität, der in ihnen enthaltenen Basen, in ihre Bestandteile zerlegt werden. Dieses einfache Verfahren, welches über die Pikrate führt, ist im Versuchsteil genauer beschrieben. Es tauchten hierbei im Besonderen 2 Reihen gleichschmelzender Pikrate auf, die unter sich keine Depressionen zeigten:

Pikrat I	Schmp.:	202—203°
Pikrat II	Schmp.:	157—159°

Die Pikratfraktionen I wurden als Chinolin-Pikrat erkannt (Mischprobe mit Chinolinpikrat 203°), während die Fraktionen II sämtlich als Pikrat eines Tetrahydro-Chinolins identifiziert wurden. Es sei hier bereits darauf hingewiesen, daß das Pikrat des trans-Dekahydro-Chinolins ebenfalls bei 158° schmilzt. Das Pikrat der cis-Verbindung schmilzt bei 142—145°.

Das Pikrat des nach Hückel[24]) dargestellten py-Tetrahydro-Chinolins schmolz bei 145—146°; die Mischprobe mit Pikratfraktion II er-

[23]) Beim Piperidin erweist sich nach den Befunden Zelinsky's Palladiumasbest als Katalysator wirksamer als Platinasbest.

[24]) W. Hückel u. F. Stepf, A. **453**, 173, 174, [1927].

gab eine Depression von rund 30°. Es konnte sich schon aus diesem Grunde nicht um die py-Tetrahydro-Verbindung handeln. Außerdem erwies sich die aus dem Pikrat II durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base als tertiär: Sie war indifferent gegenüber Benzoylchlorid und salpetrige Säure. —

I. v. Braun hat in einer neueren Arbeit[25]) das benz-Tetrahydro-Chinolin beschrieben; es ist auf einem relativ umständlichen Wege zugänglich. Als Schmelzpunkt für das Pikrat gibt I. v. Braun 157° an. Unter Berücksichtigung der eben entwickelten Beweismomente kann es demnach als gesichert gelten, daß die tertiäre Base, welche der Pikratfraktion II zugrunde liegt, das benz-Tetrahydro-Chinolin ist. Diese Verbindung wird im weiteren Verfolg dieser Arbeit noch mehrfach zur Diskussion stehen. Die Dehydrierung des cis-Dekahydro-Chinolins mittels Platinasbest oder Palladiumasbest führt demnach in glatter Weise über das benz-Tetrahydro-Chinolin zum Chinolin. Es muß ferner hervorgehoben werden, daß die hier angewandte Isolierungsmethode gestattet, zwei tertiäre Basen scharf von einander zu trennen.

Ein interessanter, unter Umständen wichtiger Befund wurde bei der Dehydrierung der krystallisierten trans-Base erhalten. Dem Palladiumkatalysator gegenüber verhielt sich diese Base völlig resistent. Der Einwand, es handele sich hier um ein Zufallsergebnis wird durch zwei Tatsachen entkräftet: Erstens wurde der gleiche Versuch mehrfach wiederholt und zwar auch mit Palladiumkatalysator verschiedenen Herstellungsdatums. Es ergab sich immer die gleiche Resistenz. Zweitens war die Aktivität des Katalysators der cis-Verbindung gegenüber bereits festgestellt. In keinem Falle wurde bei der trans-Verbindung bei Anwendung von Palladiumkatalysator eine Gasentbindung beobachtet. In der Vorlage zeigten sich bei diesen Versuchen stets die Krystalle vom unveränderten Schmelzpunkt 48°; auch durch das Pikrat und Pikrolonat konnte die unveränderte Ausgangsbase identifiziert werden.

Das Versuchsergebnis zeigt, daß hier zum ersten Male ein krasser Unterschied zwischen cis- und trans-Form im Verhalten gegenüber einem Edelmetall-Katalysator festgestellt werden kann.

Das könne bis zu einem gewissen Grade als Stütze für die Hypothese von Balandin herangezogen werden. Man wird jedoch gut daran tun, die experimentelle Tatsache vorerst zur Kenntnis zu nehmen, ohne zu weitgehende theoretische Schlüsse zu ziehen. Das ist umso mehr geboten, als sich die trans-Form gegenüber Platin-Asbest nicht resistent verhält.

[25]) I. v. Braun u. G. Lemke, A. 478, 191, [1930].

Nach Balandin müßte man hier also die — durch nichts bewiesene — intermediäre Umlagerung in die energiereichere, d. h. also instabilere cis-Form annehmen.

Unter der Einwirkung von Platinasbest erleidet das trans-Dekahydro-Chinolin bei etwa 300° eine Abspaltung von Wasserstoff. Sie war nahezu ebenso lebhaft wie bei der cis-Verbindung. Die Aufarbeitung erfolgte in der bereits beschriebenen Weise über die Pikrate. Hier zeigten sich ebenfalls 2 Reihen von Schmelzpunkten:

I	Schmp.:	203°	[Chinolin]
II	Schmp.:	157—158,5°	

Das Pikrat des bei der Dehydrierung der cis-Base erhaltenen benz-Tetrahydro-Chinolins zeigt den Schmelzpunkt 158°. Hier mußte besonders auf die Tatsache geachtet werden, daß das Pikrat der Ausgangsbase (trans-Dekahydro-Chinolin) zufällig den gleichen Schmelzpunkt hat. Es ergab sich, daß die Reihe II in sich nicht einheitlich war, vielmehr in 2 Gruppen zerfiel. Der einen liegt das benz-Tetrahydro-Chinolin, der anderen das unveränderte trans-Dekahydro-Chinolin zugrunde.

Im Versuchsteil wird dargelegt, daß die angewandte Trennungsmethode in übersichtlicher Weise gestattet, zwischen den beiden gleich schmelzenden Pikraten zu unterscheiden.

Es muß also als erwiesen gelten, daß sowohl die Dehydrierung des cis-Dekahydro-Chinolins bei Anwendung von Platin oder Palladium als auch die Dehydrierung des trans-Dekahydro-Chinolins bei Anwendung von Platin über das **benz-Tetrahydro-Chinolin** zum Chinolin führen.

Der Gedanke lag nahe, durch geeignete Variationen der Versuchsbedingungen die Zwischenstufe, d. h. also das benz-Tetrahydro-Chinolin in größerer Ausbeute zu erhalten.

Wir wissen insbesondere durch eine Arbeit von I. v. Braun, daß es bisher nicht gelungen ist, durch Hydrierung des Chinolins zu dieser Verbindung zu gelangen. Der Autor widerlegt auch die Behauptung von Yamaguchi[27]), daß man durch Reduktion des Chinolins mittels Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor das benz-Tetrahydro-Chinolin erhalten könne. Wofern es sich um nicht substituiertes Chinolin handelt, entsteht bei der Hydrierung ausschließlich die py-Tetrahydro-Verbindung. Bei den im Pyridinring substituierten Chino-

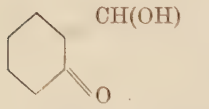
[26]) I. v. Braun u. G. Lemke, A. **478**, 176, 192, [1930].

[27]) S. Yamaguchi, Journ. Pharm. Soc. Japan, **1926**, Nr. 553, 53—56 C. **1926**, II 2722.

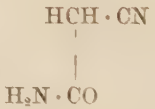
linen wird bei der Hydrierung ein Teil des Wasserstoffes in den Benzolring dirigiert. Die Ausbeute an benz-Tetrahydrobase wächst in dem Maße als die Substituenten an Größe und Zahl zunehmen. Man erhält z. B. an benz-Tetrahydro-Verbindung bei:

2	—	Methyl -Chinolin (Chinaldin)	4%
2	—	Propyl -Chinolin	35%
3,4	—	Dimethyl-Chinolin	33%
3	—	Amyl -Chinolin	50%
2,3,4	—	Trimethyl-Chinolin	98%

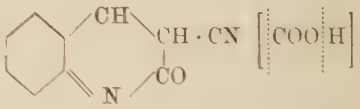
Wie bereits erwähnt[28]) ist das benz-Tetrahydro-Chinolin bisher nur auf einem relativ umständlichen Wege zugänglich. I. v. Braun hat eine Vorschrift von Sen-Gupta[28]) zweckentsprechend abgeändert: Oxymethylencyclohexanon (IV)[28a]) und Cyanacetamid (V) werden zum Nitril (VI) umgesetzt, welches durch Verseifung und Decarboxylierung das Oxyderivat (VII) liefert. Nach Ersetzen der OH-Gruppe durch Chlor (VIII) — dieses ist in glatter Reaktion erst I. v. Braun gelungen — und darauffolgende Zinkstaubdestillation erhält man das benz-Tetrahydro-Chinolin (IX).



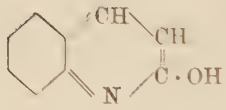
IV



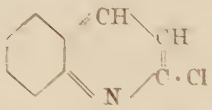
V



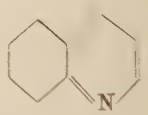
VI



VII



VIII



IX

Bei der Gewinnung des benz-Tetrahydro-Chinolins auf dem Wege der Dehydrierung war von der Überlegung auszugehen, daß unter dem Einfluß von Platin-asbest sowohl das cis- als auch das trans-Dekahydro-Chinolin die gewünschte Verbindung als Zwischenstufe liefert. Eine vorherige Trennung der cis-trans-Isomeren war

[28]) H. K. Sen Gupta, Soc. **107**, 1347, [1915].

[28a]) Kürzlich ist eine Arbeit erschienen, welche sich mit der Synthese von benz-Tetrahydro-Chinolinen befaßt. Sie geht ebenfalls aus vom Oxymethylencyclohexan — 2 on, welches mit geeigneten Aminien, die in einer tautomeren Aminform reagieren können, kondensiert wird. Auf diese Weise wurde das benz-Tetrahydro-Chinaldin dargestellt. Ausgangsmaterialien zu dieser Synthese dürften nicht leicht zugänglich sein. Näheres s. U. Basu, A, **512**, 131, [1934].

also nicht notwendig. Um eine völlige Dehydrierung zu vermeiden, wurde nur einmal über den Katalysator geleitet und überdies — im Gegensatz zu den früheren Versuchen — die Geschwindigkeit des Überleitens etwas gesteigert. Hinsichtlich der Einzelheiten wird auf den Versuchsteil verwiesen. Chinolin trat praktisch garnicht auf, sodaß wegen der großen Unterschiede der Basizitäten von Dekahydro- und Tetrahydro-Verbindung eine mühelose Trennung möglich war.

Die Ausbeute an reinem benz-Tetrahydro-Chinolin betrug rund 36%. Erwartungsgemäß hatte in dem nicht dehydrierten Anteil eine Anreicherung der trans-Base stattgefunden, welche — wie bereits erwähnt — der Dehydrierungsgeschwindigkeit der cis-Verbindung etwas nachsteht. Der beim Überleiten nicht umgesetzte Anteil kann erneut über den Katalysator geschickt werden. Auf diese Weise ist eine sehr weitgehende Überführung in das benz-Tetrahydro-Chinolin gewährleistet. Man wird gut daran tun, von vornherein an cis-Verbindung reiche Base zu verwenden, welche man nach Hückel[29]) durch Hydrierung des Chinolins mittels kolloidalem Platins in essigsaurer Lösung unter Zusatz von viel Chlorwasserstoffsäure erhält. Diese Versuchsergebnisse sind gut reproduzierbar, sodaß dieser Weg also eine einfache Darstellungsmethode des benz-Tetrahydro-Chinolins bedeutet. Die weitere Aufgabe der Forschung muß in der Prüfung bestehen, welche partiell hydrierten Chinoline bei der katalytischen Dehydrierung von substituierten Dekahydro-Chinolinen erhalten werden können.

Wie bereits erwähnt, war bei der Dehydrierung der am Stickstoffatom methylierten Dekahydro-Chinoline als Reaktionsprodukt das N-Methyl-py-Tetrahydro-Chinolin zu erwarten.

Die cis-Verbindung spaltete unter dem Einfluß von Palladiumasbest verhältnismäßig lebhaft Wasserstoff ab. Die Aufarbeitung des Destillates erfolgte in der üblichen Weise. In den durch Destillation erhaltenen Fraktionen konnten Pikrate mit übereinstimmenden Schmelzpunkten gefaßt werden, von denen eine Reihe als Pikrat der unveränderten N-Methyl-Verbindung erkannt wurde (Schmp. 199—200°). Bei der anderen Reihe war auf das Pikrat des N-Methyl-py-Tetrahydro-Chinolins [Kairolin[30])] (Schmp.: 135—136°) zu schließen. Zum Vergleich wurde das letztere nach der Literaturvorschrift[31]) dargestellt und die Identität durch die Mischschmelzpunkte der Pikrate und Pikrolonate sichergestellt.

Die trans-N-Methyl-Verbindung zeigte eine deutliche

[29]) W. Hückel u. F. Stepf, A. **453**, 173, [1927].
[30]) I. Meisenheimer, A. **385**, 137 [1911].
[31]) S. u. 30) und A. Feer u. W. Königs, B **18**, 2388 [1885].

Analogie zu der entsprechenden nicht methylierten Base. Wiederholt mit Palladium durchgeführte Versuche ergaben eine völlige Resistenz, es wurde jeweils die unveränderte Verbindung zurückgewonnen.

Unter dem Einfluß von Platinasbest fand jedoch — in Analogie zur nicht methylierten Base — eine Abspaltung von Wasserstoff statt. Das gebildete Kairolin war neben wenig unveränderter Ausgangsbase in Form des Pikrates leicht zu fassen.

Man könnte demnach in diesen Ergebnissen wiederum eine gewisse Stütze der Hypothese von Balandin erblicken.

Wie bereits erwähnt, hat schon Zelinsky[6]) das Verhalten der Dekaline gegenüber Dehydrogenisationskatalysatoren untersucht: „Wenn trans-Dekalin[32]), das Umlagerungsprodukt des cis-Dekalins mit Platinkohle dehydriert wird, so ist einmaliges Überleiten über die Kontaktsubstanz bei 300° genügend, um den gesamten Kohlenwasserstoff in Naphtalin überzuführen." Es lag nahe nachzuweisen, ob sich die trans-Verbindung Palladiumasbest gegenüber resistent verhält, d. h. ob eine Analogie zum trans-Dekahydro-Chinolin sowie zu dessen N-Methyl-Verbindung vorhanden ist. Die Wahrscheinlichkeit hierfür war nicht groß, denn nach der Angabe von Zelinsky läßt sich technisches Dekalin, also ein Gemisch der Isomeren, durch viermaliges Überleiten über 30% Palladiumasbest bis auf den letzten Tropfen in Naphtalin überführen. Demnach muß sich also sowohl die cis-Form als auch die trans-Form mittels Palladium dehydrieren lassen. Der Sicherheit halber habe ich entsprechende Versuche mit der reinen trans-Verbindung wiederholt. Herrn Professor W. Hückel-Greifswald bin ich für die Überlassung von reinem trans-Dekalin zu großem Dank verpflichtet.

Es zeigte sich, daß trans-Dekalin unter dem Einfluß von sowohl Platinasbest als auch Palladiumasbest Wasserstoff abspaltet. Freilich ist die Dehydrierungsgeschwindigkeit bei Anwendung von Platin etwa um ⅓ größer als bei Anwendung von Palladium. Von einer Resistenz des Palladiums kann aber keine Rede sein. In beiden Fällen wurde als Endprodukt das Naphtalin erhalten; nach Zwischenprodukten wurde nicht gefahndet.

Das reine cis-Dekalin stand mir leider nicht zur Verfügung. Es würde interessieren, ob die Dehydrierungsgeschwindigkeit bei den beiden Katalysatoren größer ist als bei der trans-Verbindung. Ich konnte jedoch durch fraktionierte Destillation von käuflichem reinem Dekalin ein an dem cis-Isomeren angereichertes Dekalin erhalten. Bei diesem Produkt war die Wasserstoffabspaltung bei Anwendung

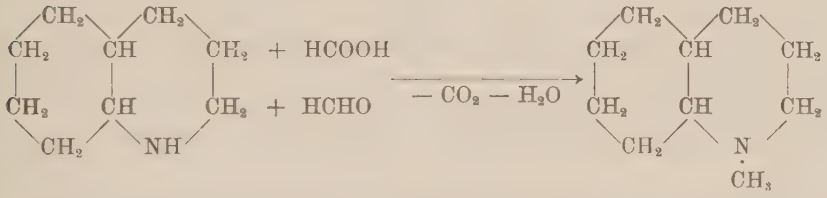
[32]) N. D. Zelinsky u. M. B. Turowa-Pollak, B 58, 1298 [1925].

von Platin oder Palladium je um wieder ⅓ größer als bei dem reinen trans-Dekalin. Der Unterschied wird bei Anwendung von reinem cis-Dekalin sicher noch stärker zutage treten.

Sieht man von dem eigenartigen Verhalten des trans-Dekahydro-Chinolins und seiner N-Methyl-Verbindung gegenüber Palladium ab, so zeigen die Versuche dieser Arbeit, daß die Dehydrierungstendenz bei den hydrierten Chinolinen größer ist als bei den entsprechenden Dekalinen. Ferner wird bei den Dekahydro-Chinolinen der stickstoffhaltige Ring zuerst angegriffen; wir gelangten zum benz-Tetrahydro-Chinolin. Es wäre ratsam, unter völlig vergleichbaren Bedingungen das Verhalten des Piperidins und des Cyclohexans zu prüfen. Vielleicht ist bei den stickstoffhaltigen Ringgebilden die Tendenz zur Wasserstoffabspaltung generell größer als bei den entsprechenden isocyclischen.

Im Zusammenhang mit den vorstehend erörterten Untersuchungen wurden einige Verbindungen dargestellt, welche bislang in der Literatur noch nicht beschrieben sind. —

Bei der Darstellung der am Stickstoffatom methylierten Dekahydro-Chinoline bediente ich mich mit Erfolg der Methylierungsmethode mittels Formaldehyd und Ameisensäure:



Die Umsetzung verläuft mit nahezu theoretischer Ausbeute.

Die N-Methyl-Dekahydro-Chinoline sind farblose basisch riechende Flüssigkeiten. Die cis-Verbindung siedet unter Atmosphärendruck bei 208,5—209,5°. Der Siedepunkt der trans-Verbindung liegt bei 204—205° (Atmosphärendruck). Einige Derivate bezw. Salze sind im Versuchsteil beschrieben. Dort sind ferner einige bisher nicht bekannte Derivate der nicht methylierten Dekahydro-Chinoline aufgeführt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten der stereoisomeren Dekahydro-Chinoline bei der Dehydrogenisationskatalyse untersucht.

Die cis-Form läßt sich sowohl durch Platin wie durch Palladium dehydrieren; in der Geschwindigkeit ist das Platin dem Palladium überlegen.

Die trans-Form läßt sich nur mittels Platin dehydrieren, gegenüber Palladium verhält sie sich resistent. Bei den positiv verlaufenen Dehydrierungen konnte eine interessante Zwischenstufe, das benz-Tetrahydro-Chinolin, gefaßt werden. Zugleich wurde eine Methode ausgearbeitet, um leicht diese sonst nur schwer zu erhaltende Base in größerer Menge herzustellen.

Bei den am Stickstoffatom methylierten Verbindungen ergab sich hinsichtlich der Wirksamkeit der Katalysatoren eine Analogie zu den entsprechenden nichtmethylierten Basen. Man gelangt durch Dehydrierung hier zum N-Methyl-py-Tetrahydro-Chinolin.

Schließlich wurde gezeigt, daß sich die beiden Dekaline leicht dehydrieren lassen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei der cis-Verbindung größer als bei der trans-Verbindung. Auch hier erwies sich das Platin wirksamer als Palladium.

Praktischer Teil

A. Dehydrierungsversuche:

Die Dehydrierungen wurden mit der von M. Ehrenstein[33]) beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Versuche erfolgten jeweils in einer Wasserstoffatmosphäre; für jeden Versuchsansatz verwendete ich 2 g Katalysator; es wurden 33 Proz. Platinasbest oder 40 Proz. Palladiumasbest benutzt, deren Herstellung nach Loew-Zelinsky[34]) erfolgte.

I. Verhalten des cis-Dekahydro-Chinolins.

1. Gegenüber Palladiumasbest.

Die Apparatur wurde auf 305° angeheizt. 2,15 g reines cis-Dekahydro--Chinolin wurden innerhalb drei Stunden und zwanzig Minuten über den Katalysator geleitet, wobei unter stets gleichbleibender Gasentwicklung insgesamt 670 ccm Wasserstoff (t = 22°) abgespalten wurden. In der mit Eis gekühlten Vorlage sammelte sich ein schwach grün gefärbtes, stark nach Chinolin riechendes Destillat. (1,93 g).

Bei erneutem Überleiten über frischen Katalysator wurden bei der gleichen Temperatur innerhalb 2¼ Stunden weitere 280 ccm Wasserstoff entbunden (umgerechnet auf 2.15 g : 344 ccm).

Abgespaltener Wasserstoff (insgesamt gemessen):	1014 ccm	bei	22°
entspr.:	938 „	„	0°
„ „ (ber. für 5 Mol):	1732 „	„	0°

Das grünliche Destillat wurde in Äther aufgenommen und das Dehydrierungsrohr ebenfalls mit wenig Äther ausgespült, um die noch darin haftenden Basenbestandteile herauszuholen. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Basenrückstand (1,75 g) bei gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei ergaben sich folgende Fraktionen:

[33]) M. Ehrenstein, Arch. Pharmaz. 269, 648, [1931].
[34]) N. Zelinsky u. P. Borisoff, B 57, 150 [1924].

I.	bis 205°	0,22 g	farblos, Schlieren
II.	205—215°	0,48 g	„ „
III.	215—235°	0,69 g	gelblich
IV.	235°	0,10 g	

Im Kolben hinterblieb ein dunkler Rückstand.

An dieser Stelle soll die über die Pikrate führende Fraktionierungsmethode kurz beschrieben werden; sie hat bei den Versuchsreihen dieser Arbeit wertvolle Dienste geleistet:

Die jeweilige Basenfraktion wird in einem kleinen Scheidetrichter mit der ihr äquivalenten Menge $^1/_1$ n HCl-Lösung versetzt. (Tüpfeln auf Lackmuspapier!). Dann läßt man aus einer Bürette zu der mit Äther überschichteten Lösung eine gewisse Menge $^1/_1$ n KOH zufließen. Man schüttelt kräftig durch, trennt die ätherische Schicht ab, und behandelt die wässrige Phase nochmals mit frischem Äther. Zu der wässrigen neutralen Lösung gibt man wieder eine gewisse Menge $^1/_1$ n KOH und verfährt wie oben beschrieben. Nimmt man jeweils $^1/_{10}$ äquivalent $^1/_1$ n KOH, so erhält man zehn verschiedene ätherische Lösungen; in den ersten Fraktionen sind die schwächer basischen, in den späteren die stärker basischen Anteile enthalten. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat oder Natriumsulfat werden die ätherischen Lösungen mit einer kalt gesättigten ätherischen Pikrinsäurelösung gefällt. Die Pikratfällungen werden getrennt weiter gereinigt. —

Bei dem vorliegenden Versuche ergab die direkte Fällung der Fraktionen mit Pikrinsäure sehr unscharfe Schmelzpunkte. Daher wurden die Hauptfraktionen II und III in der soeben dargelegten Weise in Pikratfraktionen zerlegt.

Fraktion II:

Es erfolgte eine Zerlegung in 4 Pikratfraktionen.

Pikrat-Fraktion	Umkryst. aus	Schmp. nach dem Umkryst.	Mischprobe mit Pikrat
1	Wasser	203,5°	des Chinolins keine Depression
2	96% Alk.	203°	
3	„	159°	des benz-Tetrahydro-Chinolins[35]) keine Depression
4	—	155—156°	

[35]) Die präparative Darstellung desselben ist an späterer Stelle beschrieben.

Fraktion III:

Es erfolgte eine Zerlegung in 7 Pikratfraktionen.

Pikrat-Fraktion	Aussehen d. Rohfällung	Schmp. der Rohfällung	Umkryst. aus	Schmp. nach d. Umkryst.	Mischprobe mit Pikrat
1	amorph	—	Wasser	202,5°	des Chinolins
2	„	—	„	199°	keine Depression
3	„	—	abs. Alk.	158°	a) des benz-Tetrahydro-Chinolins keine Depression
4	„	—	Wasser	157—158°	
5	krystallin	157°	„	157,5°	b) des trans-Dekahydro-Chinolins[36]) Depression von 30—40°
6	„	158°	„	158°	
7	„	156,5°	—		

Analyse der Fraktion 5[37]):

5,032 mg Sbst.: 9,155 mg CO_2, 1,730 mg H_2O

$C_{15}H_{14}N_4O_7$. Ber. C 49,70 H 3,90

Gef. C 49,65 H 3,85

Aus der Zerlegung der Fraktionen II und III ergibt sich, daß kein unverändertes Dekahydro-Chinolin vorhanden war, ferner, daß die Basizität des benz-Tetrahydro-Chinolins größer ist als die des Chinolins.

2. gegenüber Platinasbest.

2,89 g Base wurden im Verlaufe von 4½ Stunden über den Katalysator geleitet (Ofentemperatur 310°), wobei beständig eine lebhafte Wasserstoffentbindung festzustellen war. Die abgespaltene Wasserstoffmenge betrug 1390 ccm (21°).

Abgespaltener Wasserstoff (insgesamt gemessen): 1390 ccm bei 21°

entspr.: 1290 „ „ 0°

„ „ (ber. für 5 Mol): 2330 „ „ 0°

Das durch Äther aufgenommene Destillat wurde nach Trocknen des Äthers und Abdestillieren desselben der fraktionierten Destillation unterworfen. Ich erhielt folgende Fraktionen:

I.	bis 210°	0,19 g	farblos
II.	210—225°	1,18 g	gelblich
III.	225—235°	0,43 g	gelb
Kolbenrückstand		0,63 g	schwarz, verharzt.

Die Aufarbeitung der Fraktionen erfolgte nach der dargelegten Pikrat-Methode.

[36]) Schmp. desselben ebenfalls 158°.

[37]) Die Analysen wurden ausgeführt von Herrn Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

Fraktion I: 7 Pikratfraktionen.

Pikrat-Fraktion	Schmp.	Durch Mischprobe identifiziert als
1	203°	Chinolin-Pikrat
2	203°	
3	202,5°	
4	202,5°	
5	201,5°	
6	159°	Pikrat des benz-Tetrahydro-Chinolins
7	158°	

Fraktion II: 10 Pikratfraktionen.

Pikrat-Fraktion	Aussehen d. Rohfällung	Menge in g	Umkryst. aus	Schmp. nach d. Umkryst.	Durch Mischprobe identifiziert als
1	amorph	0,15	Wasser	202,5—203°	Chinolin-Pikrat
2	„	0,35	„	201 —202°	
3	„	0,36	„	202,5°	
4	„	0,28	96% Alk.	203°	
5	„	0,28	„	170°	
6	krystallin	0,28	—	157—158°	Pikrat des benz-Tetrahydro-Chinolins
7	„	0,24	—	158°	
8	„	0,24	—	158—159°	
9	„	0,27	—	160°	
10	„	0,13	—	160,5°	

Fraktion III zeigte ein ähnliches Bild; sie enthielt das Chinolin in größerer Menge als die vorhergehenden Fraktionen.

II. Verhalten des trans-Dekahydro-Chinolins.

1. Gegenüber Palladiumasbest.

1,70 g krystallisiertes trans-Dekahydro-Chinolin vom Schmp. 48° wurden im geschmolzenen Zustand in die Zutropf-Vorrichtung gegeben und durch Bestrahlen mit einer geeigneten Glühlampe dauernd flüssig gehalten. Die Substanz wurde im Verlaufe von 2½ Stunden über den Katalysator geleitet (Ofentemperatur 310—320°). Durch die Dämpfe der Base wurde ausschließlich der bereits im Rohr befindliche Wasserstoff verdrängt; eine Abspaltung von Wasserstoff fand nicht statt. In der Vorlage sammelten sich 1,56 g krystallisierte Base.

Pikrat: 3 Tropfen des geschmolzenen Destillates wurden in Äther aufgenommen und mit kalt gesättigter ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Nach gründlichem Auswaschen mit Äther schmolzen die Krystalle scharf bei 158°. Mit Pikrat des trans-Dekahydro-Chinolins keine Depression.

Pikrolonat: Zu einer alkoholischen Lösung des Destillates wurde tropfenweise kalt gesättigte alkoholische Pikrolonsäure gegegeben. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit abs. Alkohol gewaschen. Schmp.: 230° u. Zers. Mit Pikrolonat des trans-Dekahydro-Chinolins keine Depression.

Aus der Darstellung dieser beiden Salze folgt, daß es sich bei dem Destillat um die unveränderte Ausgangsbase handelt.

Der Dehydrierungsversuch wurde wiederholt : 1,82 g Base; Ofentemperatur 310—320°; Überleitungsdauer ca. 2 Stunden; keine Wasserstoffabspaltung; 1,64 g krystallisiertes Destillat. Durch Pikrat und Pikrolonat als völlig unveränderte Ausgangsbase identifiziert.

Der Sicherheit halber wurde der Versuch nochmals wiederholt und zwar diesmal mit frisch bereitetem Palladiumasbest: 1,20 g Base; Ofentemperatur 302—305°; Überleitungsdauer ca. 2½ Stunden; keine Wasserstoffabspaltung; 0,95 g krystallines Destillat, welches einen kaum merklichen Geruch nach Chinolin aufwies. Augenscheinlich enthielt die hier verwendete trans-Base eine minimale Verunreinigung durch das cis-Isomere, das dehydriert wird.

Pikrat: Schmp. der Rohfällung 156,5°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser 158°.

Pikrolonat: Schmp.: 230°.

Die Mischproben mit den entsprechenden Salzen der Ausgangsbase ergaben keine Depressionen.

2) gegenüber Platinasbest.

3,0 g geschmolzene Base wurden während 4¼ Stunden bei einer Temperatur von 320° über den Katalysator geleitet; dabei fand beständig eine lebhafte Wasserstoffabspaltung statt. In der eisgekühlten Vorlage sammelten sich 2,70 g einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, welche schwach nach Chinolin roch. Es wurden 1290 ccm Wasserstoff (t = 20°) entbunden. Bei erneutem Überleiten über frischen Katalysator wurden bei den gleichen Versuchsbedingungen noch weitere 180 ccm Wasserstoff abgespalten (umgerechnet auf 3,0 g: 200 ccm).

Abgespaltener Wasserstoff (insgesamt gemessen): 1490 ccm bei 20°
entspr.: 1390 „ „ 0°
„ „ (ber. für 5 Mol): 2415 „ „ 0°

Das Destillat wurde in der üblichen Weise getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert:

Fraktion I :	200—220°	1,36 g
Fraktion II:	220—237°	0,76 g

Aufarbeitung der Fraktionen nach der Pikrat-Methode.

Fraktion I. 10 Pikratfraktionen.

Pikrat-Fraktion	Aussehen d. Rohfällung	Menge in g	Umkryst. aus	Schmp. nach d. Umkryst.	Mischprobe mit Pikrat	
1	amorph	0,15	96% Alk.	203°		des Chinolins
2	„	0,35		199–200°		keine Depression
3	krystallin	0,34	nicht umkryst.	157–158°		des benz-Tetrahydro-Chinolins keine Depr.
4	„	0,30		157–158°		
5	„	0,31		158,5°		
6	„	0,31		158,5°	Frakt. 8 123°	
7	ölig	—		—		
8	krystallin	0,22		154–155°	Frakt. 6 123°	d.trans-Dekahydro-Chinol. keine Depr.
9	„	0,24		158°		
10	„	0,31		158°		

Die Tabelle zeigt deutlich in der Fraktion 7 den Übergang vom Pikrat des benz-Tetrahydro-Chinolins zu demjenigen des unveränderten trans-Dekahydro-Chinolins. Ferner ergibt sich eine Stufenfolge in der Basizität: Chinolin — benz-Tetrahydro-Chinolin — trans Dekahydro-Chinolin.

Fraktion II. 8 Pikratfraktionen.

Pikrat-Fraktion	Aussehen d. Rohfällung	Menge in g	Umkryst. aus	Schmp. nach d. Umkryst.	Durch Mischprobe identifiziert als
1	amorph	0,11	abs. Alk.	202°	Chinolin-Pikrat
2	„	0,22	„	202°	
3	„	0,23	„	201–202°	
4	„	0,26	„	161–162°	Pikrat des benz-Tetrahydro-Chinolins
5	krystallin	0,24	nicht umkryst.	158–159°	
6	„	0,22		159–160°	
7	„	0,16		158–159°	
8	„	0,09		125°	

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die Fraktion II überwiegend aus Chinolin (Pikratfraktion 1—3) und benz-Tetrahydro-Chinolin (Pikratfraktion 5—7) besteht. Unverändertes trans-Dekahydro-Chinolin kann nur spurenweise vorhanden sein. (Pikratfraktion 8).

III. Verhalten des cis-N-Methyl-Dekahydro-Chinolins[38]).

Gegenüber Palladiumasbest.

3,75 g Base wurden bei einer Ofentemperatur von 310—320° im Verlaufe von 4 Stunden über den Katalysator geleitet. Abgespaltene

[38]) Die Darstellung dieser Verbindung und ihrer Salze wird im präparativen Teil dieser Arbeit beschrieben.

Wasserstoffmenge: 520 ccm (t = 22°). Die mit Eis gekühlte Vorlage enthielt 3,45 g eines gelblichen Destillates, das selbst unter einer Stickstoffatmosphäre bald eine dunkelrote Farbe annahm. Bei erneutem Leiten über frischen Katalysator unter den gleichen Bedingungen ergab sich noch eine weitere Abspaltung von 420 ccm Wasserstoff (umgerechnet auf 3,75 g : 480 ccm).

Abgespaltener Wasserstoff (insgesamt gemessen): 1000 ccm bei 22°
entspr.: 925 „ „ 0°
„ „ (ber. für 3 Mol): 1650 „ „ 0°

Das Destillat wurde nach der üblichen Vorbereitung destilliert; dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

I.	bis 210°	0,40 g
II.	210—216°	1,44 g
III.	216—235°	1,16 g

Aufarbeitung der Fraktionen nach der Pikrat-Methode.

Fraktion II. 9 Pikratfraktionen.

Pikrat-Fraktion	Menge in g	Umkryst. aus	Schmp. nach d. Umkryst.	Durch Mischprobe identifiziert als
1	0,19	abs. Alk.	134° (125° Sint.)	Pikrat des N-Methyl-py-Tetrahydro-Chinolins[39]
2	0,21	„	134° (125° Sint.)	
3	0,27	„	202°	(Kairolin)
4	0,29	„	199°	Pikrat des cis-N-Methyl-Dekahydro-Chinolins
5	0,29	„		
6	0,29	„	197,5°	
7	0,31	„		
8	0,29	„		
9	0,18	Wasser	199°	

Fraktion III. 8 Pikratfraktionen.

Pikrat-Fraktion	Menge in g	Umkryst. aus	Schmp. nach d. Umkryst.	Durch Mischprobe identifiziert als
1	0,22	Wasser	130—131°	Kairolin-Pikrat
2	0,21	„	133°	
3	0,20	96% Alk.	135°	
4	0,24	„	160°	Pikrat des cis-N-Methyl-Dekahydro-Chinolins
5	0,25	Wasser	180°	
6	0,36	96% Alk.	193—195°	
7	0,34	„	193—195°	
8	0,25	„	193—195°	

Die Fraktionierung über die Pikrate zeigt, daß eine Dehydrierung nur bis zur py-Tetrahydro-Stufe stattgefunden hat; Chinolin also nicht

[39]) I. Meisenheimer, A. 385, 138 [1911] Schmp.: 135—136°. Bei 125° ist jedoch schon ein Sintern festzustellen.

entstanden ist. Unveränderte Ausgangsbase konnte in reichem Maße nachgewiesen werden.

IV. Verhalten des trans-N-Methyl-Dekahydro-Chinolins[40]).

1) gegenüber Palladiumasbest.

2,66 g Base wurden bei einer Ofentemperatur von 300° im Verlaufe von 4½ Stunden über den Katalysator geleitet. Eine Wasserstoff-Abspaltung fand nicht statt; durch die Dämpfe der Base wurde ausschließlich der schon anfänglich im Rohr befindliche Wasserstoff verdrängt. In der eisgekühlten Vorlage sammelte sich ein schwach gelbliches Destillat, welches sich auch bei längerem Stehen nicht verfärbte. (Bei Anwesenheit von Kairolin wurde immer eine rote Verfärbung beobachtet.) — Ein Tropfen des Destillates im Äther gelöst, ergab mit ätherischer Pikrinsäure eine Rohfällung vom Schmp. 168—169°. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmolz das Pikrat bei 172,5°. Mit dem Pikrat der Ausgangsbase (Schmp. 173°) keine Depression.

Das Destillat wurde erneut über frischen Katalysator geleitet. Dauer des Überleitens: 4 Stunden. Ebenfalls keine Wasserstoff-Abspaltung. In der Vorlage 2,33 g Base. Der Exaktheit halber wurden diese einer Destillation unterzogen: 0,58 g Vorlauf, 1,19 g Hauptmenge (Sdp.: 205—210°); 0,27 g gelblich gefärbter Kolbenrückstand.

Vorlauf und Hauptmenge ergaben das gleiche Pikrat vom Schmp. 173° (die Rohfällungen schmolzen nur einen Grad niedriger.) Ebenfalls konnte durch das Pikrolonat (Schmp.: 205,5°; Mischprobe desgl.) sichergestellt werden, daß es sich um völlig unverändertes trans-N-Methyl-Dekahydro-Chinolin handelte.

Bei einer Wiederholung des Gesamtversuches konnte der negative Befund bestätigt werden.

2) gegenüber Platinasbest.

1,32 g Base wurden im Verlaufe von 4 Stunden bei 310—315° über den Katalysator geleitet. Dabei spalteten sich in gleichmäßiger Folge insgesamt 490 ccm Wasserstoff (t = 21°) ab. In der Vorlage 1,15 g schwach gelb gefärbtes Öl. Bei erneutem Überleiten während 2 Stunden über frischen Katalysator wurden noch 215 ccm Wasserstoff (t = 21°) entbunden. (Umgerechnet auf 1,32 g : 247 ccm).

[40]) Die Beschreibung der Darstellung dieser Verbindung befindet sich im präparativen Teil dieser Arbeit.

Abgespaltenen Wasserstoff (insgesamt gemessen): 737 ccm bei 21°
entspr.: 682 „ „ 0°
„ „ (ber. für 3 Mol): 580 „ „ 0°

Das Destillat (1,00 g) wurde nach der üblichen Vorbereitung bei gewöhnlichem Druck fraktioniert destilliert; der Siedepunkt stieg kontinuierlich an;

I. bis 210° 0,61 g
II. 210—235° 0,28 g

Nach einigem Stehen nahmen die zuerst farblosen Destillate — selbst in zugeschmolzenen Röhren — eine blutrote Farbe an. (Vgl. die Analogie zu dem positiv verlaufenen Versuch bei dem entspr. cis-Isomeren).

Die Fraktion I wurde in der üblichen Weise nach der Pikratmethode aufgearbeitet. Die Pikratfällungen bestanden zu etwa 90% aus Kairolin-Pikrat. Der Rest entfiel auf das Pikrat der Ausgangsbase.

Fraktion I: 8 Pikratfraktionen.

Pikrat-Fraktion	Menge in g	Schmp.	Mischprobe mit Pikrat vom	
1	0,13	122°	—	—
2	0,16	135°	Kairolin	136°
3	0,22	135°	„	135°
4	0,19	137°	—	—
5	0,18	130°	„	134°
6	0,15	136°	—	—
7	0,15	120°	—	—
8	0,16	171,5°	trans-N-Methyl-Dekahydro-Chinolin	172,5°

Ein Teil des Pikrates wurde durch Natronlauge zersetzt, die freigemachte Base in Äther mit ätherischer Pikrolonsäurelösung gefällt. Schmp. des Pikrolonats bei 192°. Mischprobe mit Kairolinpikrolonat 191—193° u. Zers. (Das Pikrolonat des Kairolins hat den Schmp. 192,5°).

V. Dehydrogenisation der stereoisomeren Dekaline.

a) Verhalten des **trans**-Dekalins (reines Präparat von Prof. W. Hückel).

1) gegenüber Palladiumasbest.

Bei den Versuchen mit den Dekalinen wurde die Dehydrierungsapparatur[33]) modifiziert. Es stand zu erwarten, daß die entstehenden

Naphtalinkrystalle das Abtropfrohr verstopfen würden. Daher wurde ein Dehydrierungsrohr mit einem angeschmolzenen säbelförmigen Ansatz verwendet.

2,2 g trans-Dekalin wurden während 2 Stunden bei etwa 300° über den Katalysator geleitet. Es wurde eine gleichmäßige, jedoch verhältnismäßig träge Gasentwicklung beobachtet. Insgesamt wurden 450 ccm (t = 20°) gemessen. In der eisgekühlten Vorlage sammelte sich eine von Naphtalin-Krystallen durchsetzte Flüssigkeit. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet, denn es sollte nur geprüft werden, ob und mit welcher Geschwindigkeit eine Wasserstoffentbindung stattfindet.

2) gegenüber Platinasbest.

1,08 g trans-Dekalin wurden im Verlaufe von 75 Min. bei etwa 300° über den Katalysator geleitet. Abgespaltener Wasserstoff: 320 ccm (t = 20°). Bei Anwendung von 2,2 g Substanz (s. den Versuch mit Palladiumasbest) wären demnach 650 ccm Wasserstoff entbunden.

Die Dehydrierungsgeschwindigkeit ist demnach bei Anwendung von Platinasbest augenscheinlich etwas größer als bei Anwendung von Palladiumasbest.

b) Dehydrierungsversuche mit einem käuflichen an dem cis-Isomeren reichen Dekalin.

13,0 g reines Dekalin (Fraenkel u. Landau, Berlin) wurden durch Destillation in 2 Fraktionen zerlegt:

I.	185—190°	4,3 g
II.	190—193°	7,4 g

W. Hückel macht für die Siedepunkte der Isomeren folgende Angaben:

trans-Dekalin	Sdp.: 185°
cis -Dekalin	Sdp.: 193°.

Demnach muß in der Fraktion II das cis-Dekalin weitgehend angereichert sein.

1) Verhalten gegenüber Palladiumasbest.

2,17 g der Fraktion II wurden im Verlaufe von 2 Stunden 10 Min. bei einer Ofentemperatur von 315—320° über den Katalysator geleitet. Die Wasserstoffentbindung war lebhafter als bei den entsprechenden mit trans-Dekalin und Palladium durchgeführten Versuch. Gesamtabspaltung 640 ccm Wasserstoff.

2) Verhalten gegenüber Platinasbest.

2,3 g der Fraktion II wurden bei 320° innerhalb von 2½ Stunden über den Katalysator geleitet. Gesamtabspaltung: 870 ccm Wasserstoff.

Gegenüberstellung der unter V erhaltenen Versuchsergebnisse:

Umgerechnet auf je 2,2 g Substanz wurde beim einmaligen Überleiten der Dämpfe über den Katalysator folgende Wasserstoffmengen (t = ca. 20°) gemessen.

	trans-Dekalin	an cis-Verbindung reiches Dekalin
33% Platinasbest :	650 ccm	830 ccm
40% Palladiumasbest:	450 ccm	650 ccm

Aus dieser Gegenüberstellung ist zu folgern, daß sich das cis-Isomere durchweg leichter dehydrieren läßt als das trans-Isomere. Bei beiden Dekalinen erweist sich Platin als Katalysator wirksamer als Palladium.

B. Präparative Versuche:

Benz-Tetrahydro-Chinolin durch Dehydrierung des rohen Dekahydro-Chinolins.

Als Ausgangsmaterial wurde — wegen der leichten Dehydrierbarkeit des cis-Isomeren — eine Rohbase verwendet, welche verhältnismäßig reich an der cis-Verbindung war. Man erhält sie nach Hückel[41]) durch katalytische Hydrierung des Chinolins mittels kolloidalen Platins in essigsaurer Lösung unter Zusatz von viel konz. Chlorwasserstoffsäure bei einem Druck von 2—3 Atmosphären. Die Rohbase wurde einmal überdestilliert, also nicht fraktioniert.

12,5 g der Base wurden nun im Verlaufe von 6 Stunden bei einer Ofentemperatur von 310° (es wurde festgestellt, daß bei 280° die Wasserstoffabspaltung noch recht träge ist) über 2 g Platinasbest geleitet. Wasserstoffabspaltung: 2550 ccm (t = 22°) entspr. 2360 ccm (t = 0°). Für 3 Mol H_2 berechnen sich 6040 ccm.

Es wurden 12,25 g eines hellgelb gefärbten Destillates erhalten.

Die Isolierung des entstandenen benz-Tetrahydro-Chinolins erfolgte im Prinzip nach der bereits geschilderten Pikrat-Methode. Zu-

[41]) Loc. cit. Unter Einhaltung einer Temperatur von 60° erhält man bei einem Druck von 3 Atm. einen noch größeren Gehalt an cis-Base.

nächst wurden durch Fraktionierung 10 verschiedene basische ätherische Auszüge bereitet. Von jedem wurde eine kleine Probe mit ätherischer Pikrinsäure versetzt und der Schmp. der Rohfällung bestimmt. Aus den ersten Fraktionen (1—4) wurde nahezu völlig rein das Pikrat des benz-Tetrahydro-Chinolins erhalten. Fraktion 5 ergab eine ölige Ausfällung. Die Schmelzpunkte der Pikrate 6—10 lagen bei etwa 148° (jedoch sehr unscharf).

Die Fraktionen 1—4 wurden nunmehr vollständig mit Pikrinsäure gefällt (s. die nachstehende Tabelle). Die Pikrate wurden gemeinsam aus Wasser umkrystallisiert. Schmp.: 158°. Aus der erhaltenen Pikratmenge errechnet sich eine Ausbeute an benz-Tetrahydro-Chinolin von 36% der Theorie.

Fraktion	Menge der Pikratfällung in g	Schmp.	Umkryst. aus
1	4,35	157°	Wasser 12,4 g vom Schmp. 158°
2	3,10	157°	
3	2,55	158°	
4	3,35	154°	
5	ölige Pikratfällung		
6, 7	1,90 g Base	Sdp. 205°	
8, 9, 10	3,00 g Base	Sdp. 204—205°	

Der Rückstand der ätherischen Lösungen 6—7 sowie 8—10 war bei Zimmertemperatur nahezu vollständig krystallin. Die Siedepunkte lagen bei 205°. Die krystallinen Destillate wurden auf Ton abgepreßt; Schmp.: 46—47° (reines trans-Dekahydro-Chinolin schmilzt bei 48°).

Isolierung des freien benz-Tetrahydro-Chinolins:

9,5 g des Pikrates vom Schmp.: 158° (s. o.) wurden mit 15 proz. Natronlauge zersetzt und die freie Base in Äther aufgenommen[42]). Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 3,3 g schwach gelb gefärbte Rohbase. Bei 10 mm Druck siedete die Base konstant bei 103°.

4,903 mg Sbst.: 14,570 mg CO_2 3,540 mg H_2O
3,156 mg Sbst.: 0,284 ccm N (22,5°, 768 mm)
$C_9H_{11}N$. Ber: C 81,15 H 8,33, N 10,52
Gef: C 81,10 H 8,08 N 10,50

[42]) Vgl. M. Ehrenstein, Arch. Pharmaz. **269**, 644. [1931].

Die hier beschriebene Methode zur Darstellung von benz-Tetrahydro-Chinolin ist gut reproduzierbar. Es wurden verschiedene Versuche mit dem gleichen Ergebnis durchgeführt.

Salze des benz-Tetrahydro-Chinolins:

Pikrat: Eine ätherische Lösung der Base gab mit ätherischer Pikrinsäure eine krystalline Fällung vom Schmp. 158°.

Pikrolonat: Zu einer alkoholischen Lösung der Base wurde kalt gesättigte Pikrolonsäurelösung gegeben. Sofortige krystalline Ausscheidung — umkrystallisiert aus absol. Alkohol: lange, derbe Nadeln vom Schmp. 213° u. Zers.

Goldsalz: Zu einigen Tropfen der in 25%iger Salzsäure gelösten Base wurde so viel 20%ige Goldchloridlösung gegeben, bis keine weitere Fällung eintrat. Mikroskopisch kleine Krystalle vom Schmp. 138,5°. Aus 25%iger Salzsäure gelbe Blättchen vom Schmp. 138,5—139°.

Platinsalz: Eine salzsaure Lösung einiger Tropfen der Base wurden tropfenweise mit 5%iger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Schöne quadratische Blättchen. Nach Umkrystallisieren aus 25%iger Salzsäure konstanter Schmp.: 212,5—213°.

Py-Tetrahydro-Chinolin[43]).

10,0 g Chinolin (reinst) wurden mit 1 g Platinkolloid in 100 ccm Wasser bei 50° und bei einem Druck von 2,6—2,75 Atmosphären hydriert. Innerhalb 3¼ Stunden waren 3,5 Liter Wasserstoff aufgenommen; dann Stillstand. (Ber. für 2 Mole Wasserstoff: 3,4 Liter). Die Lösung wurde mit Alkali versetzt und solange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis auf Zusatz von verd. Schwefelsäure und Kaliumdichromat zu einer Probe des Destillates keine Dunkelfärbung mehr eintrat. Das mit Kochsalz gesättigte Destillat wurde mehrere Male ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der vom Äther befreite Rückstand (10,0 g) bei Atmosphärendruck über Natrium destilliert. Die Gesamtmenge ging zwischen 235° und 245° über. Das durch Einleiten von Salzsäuregas in die absol. ätherische Lösung der Base gewonnene Hydrochlorid zeigte den in der Literatur[44]) angegebenen Schmelzpunkt von 181°.

Pikrat: Eine geringe Menge des Hydrochlorids wurde in Wasser gelöst und wässrige Pikrinsäurelösung zugegeben. Schmp. der Ausscheidung 145—146°. Die Mischprobe mit dem Pikrat des

[43]) Vgl. W. Hückel u. F. Stepf, A. **453**, 173, [1927].
Die Darstellung erfolgte zu Vergleichszwecken.
[44]) Friedländer, Ostermeyer, B **15**, 335.

benz-Tetrahydro-Chinolins (Schmp.: 158°) ergab erwartungsgemäß eine starke Depression.

4,894 mg Sbst.: 8,875 mg CO_2; 1,710 mg H_2O

$C_{15}H_{14}N_4O_7$ Ber: C 49,70 H 3,90
Gef: C 49,48 H 3,91

Da es hier auf ein ganz reines Präparat ankam, wurde die Base nach der mehrfach erwähnten Methode in einzelne Pikratfraktionen zerlegt, welche sämtlich bei 144—145° schmolzen. Aus dem Pikrat wurde die freie Base gewonnen (wie beim benz-Tetrahydro-Chinolin beschrieben); sie siedete konstant bei 246—247°.

4,996 mg Sbst.: 14,835 mg CO_2; 3,770 mg H_2O
3,152 mg Sbst.: 0,304 ccm N (23°, 740 mm).
$C_9H_{11}N$ Ber.: C 81,14 H 8,33 N 10,53
Gef: C 81,01 H 8,45 N 10,83

Dekahydro-Chinoline.

Die Darstellung der beiden Isomeren erfolgte nach der Vorschrift von Hückel[45]). Die dort gemachten Angaben konnten durchweg bestätigt werden.

Nachstehend sollen einige anscheinend bislang nicht dargestellte Derivate beschrieben werden:

Phenylthioharnstoffe: Etwa 3 Tropfen der isomeren Basen wurden je mit 6—7 Tropfen Phenylsenföl verrieben, wobei die Mischungen unter Erwärmung wachsartige Konsistenzen annahmen. Nach häufigem Durchkneten und Dekantieren mit Petroläther wurden feste Rückstände erhalten, welche aus wenig absol. Alkohol umkrystallisiert wurden.

Schmp. der cis-Verbindung: 143° Schmp. der trans-Verbindung 139°.

Goldsalze: Eine Lösung von wenigen Tropfen Base in 10%iger Salzsäure wurde tropfenweise mit 20%iger Goldchloridlösung versetzt. Es schieden sich sofort gelbe Krystalle aus, welche aus 25%iger Salzsäure umkrystalliert wurden.

Schmp. der cis-Verb. 200° Schmp der trans-Verb.: 126°

cis-N-Methyl-Dekahydro-Chinolin.

5 g reines cis-Dekahydro-Chinolin wurden mit einem Gemisch von 2,10 g Ameisensäure und 3,85 g 35 proz. Formaldehyd versetzt und dann bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung (8 Std.) auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Versetzen mit einem Überschuß von 15%iger Natronlauge wurde das stark basisch

[45]) Loc. cit.

riechende Reaktionsprodukt mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die gesammelten ätherischen Auszüge mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der vom Äther befreite Rückstand (5,33 g) siedete bei gewöhnlichem Druck konstant bei 208,5—209,5°.

4,849 mg Sbst.: 13,845 mg CO_2; 5,350 mg H_2O
5,036 mg Sbst.: 14,370 mg CO_2; 5,700 mg H_2O
3,088 mg Sbst.: 0,252 ccm N (26,5°, 755 mm)

$C_{10}H_{19}N$	Ber:	C 78,35	H 12,50	N 9,14
	Gef:	C 77,90	H 12,35	N 9,23
		77,85	12,66	

Pikrat: Das Pikrat wurde in der üblichen Weise aus der ätherischen Lösung der Base gefällt. Es schieden sich sofort feine gelbe Nadeln vom Schmp. 199—200° aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmelzpunkt unverändert.

4,878 mg Sbst.: 8,970 mg CO_2; 2,500 mg H_2O

$C_{16}H_{22}N_4O_7$	Ber:	C 50,24	H 5,70
	Gef:	C 50,15	H 5,73

Goldsalz: 3 Tropfen der Base wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise 20%ige Goldchloridlösung gegeben. Die sich sofort ausscheidenden Krystalle schmolzen auch nach dem Umkrystallisieren aus 25%iger Salzsäure bei 103°.

Trans-N-Methyl-Dekahydro-Chinolin.

Zu 6,5 g krystallierter trans-Dekahydro-Base vom Schmp. 48° wurde ein Gemisch von 2,15 g Ameisensäure und 4,0 g 35 proz. Formaldehydlösung gegeben (d. i. je ein Mol) und bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 9 Std.) auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Sodann wurde mit 15%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht, mehrfach ausgeäthert und in der üblichen Weise die Rohbase isoliert. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gingen 6,12 g konstant bei 205—207° über. Bei erneuter Destillation wurde neben einem kleinen Vorlauf eine Hauptfraktion vom Sdp. 204—205° aufgefangen.

4,921 mg Sbst.: 14,120 mg CO_2; 5,540 mg H_2O
4,730 mg Sbst.: 0,361 ccm N (20°, 765 mm)

$C_{10}H_{19}N$	Ber:	C 78,35	H 12,50	N 9,14
	Gef:	C 78,28	H 12,60	N 8,94

Pikrat: Das Pikrat wurde wie üblich aus ätherischer Lösung gefällt. Umkrystallisation aus Wasser. Schmp.: 173°.

Pikrolonat: Eine ätherische Lösung der Base gab mit einem Überschuß kaltgesättigter ätherischer Pikrolonsäurelösung eine Ausscheidung von feinen Nadeln, die aus viel absol. Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp.: 205,5°.

Lebenslauf

Ich, Wilhelm Bunge, wurde am 8. März 1910 als Sohn des Oberfinanzinspektors Karl Bunge in Saarlouis geboren. Nach Absolvierung der Vorschule des Paulsen-Realgymnasiums in Steglitz besuchte ich vom Jahre 1919 bis zum Jahre 1928 die Steglitzer Oberrealschule, die ich mit dem Reifezeugnis verließ. Zunächst studierte ich an der Universität Berlin bis zum sechsten Semester Mathematik, Chemie und Biologie, wandte mich dann ganz dem Chemiestudium zu. Im Januar 1933 bestand ich das chemische Verbandsexamen und begann dann mit der vorliegenden Arbeit, die ich im Juni 1934 zum Abschluß brachte.

Vorliegende Arbeit habe ich in der Zeit vom Januar 1933 bis zum Juni 1934 im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Dr. M. Ehrenstein ausgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. M. Ehrenstein für das große Interesse, das er mir stets entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank aussprechen. — Es sei mir hier auch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Mannich, für das wohlwollende Interesse und die stete Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung meinen ergebensten Dank zu sagen.